

Wrocław, 4 stycznia 2017 r.

dr. hab. Andrzej Szczepkiewicz
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Wrocławskiego

Recenzja pracy doktorskiej magistra Mariusza Mrózka pt. „Mikrofalowa spektroskopia saturacyjna w centrach barwnych NV⁻ w diamentach”

Praca doktorska Mariusza Mrózka dotyczy żywo rozwijającej się dziedziny badań. Dowodzi tego lawinowy wzrost – w ostatnim dziesięcioleciu – liczby artykułów naukowych¹ dotyczących centrów barwnych NV:

Lata	Liczba artykułów
1991-1995	5
1996-2000	6
2001-2005	16
2006-2010	100
2011-2015	443

W ramach swojej pracy Mariusz Mrózek skonstruował unikalną aparaturę do spektroskopii optyczno-mikrofalowej i użył jej do obszernych badań ilościowych, w tym nowatorskich badań próbek w polu mikrofalowym o dwóch częstościach. W swojej rozprawie doktorant nie koncentruje się na opisie aparatury, lecz na przedstawieniu wyników naukowych – jest to zrozumiałe, gdyż tych wyników jest bardzo dużo.

Podstawową metodą badawczą stosowaną przez Mariusza Mrózka był rodzaj spektroskopii zwany optycznie wykrywanym rezonansem magnetycznym (ang. ODMR). Wykorzystując tę metodę, doktorant przeprowadził obszerne ilościowe badania próbek diamentowych o różnej koncentracji centrów barwnych NV⁻, dla różnych mocy optycznych i mikrofalowych, różnych temperatur i różnych natężeń i kierunków pola magnetycznego; badał także oscylacje Rabiego oraz mierzył stałe czasowe relaksacji spinowej centrów NV⁻.

Jak podkreśla doktorant w swojej rozprawie, najważniejszym wynikiem jego pracy było wdrożenie nowatorskiej techniki badawczej: spektroskopii ODMR

¹Liczba artykułów zawierających w tytule wyrażenie „nitrogen vacancy center/centre” lub „NV center/centre” według bazy *Web of Science Core Collection*, co w przybliżeniu odpowiada liczbie artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej.

z dodatkowym mikrofalowym polem pompującym. W tej technice zadaniem pola pompującego jest modyfikacja obsadzenia poziomów energetycznych dla wybranej grupy centrów barwnych, co do pewnego stopnia pozwala uniknąć poszerzenia niejednorodnego widma, gdyż „wypalona dziura”² jest węższa od poszerzenia niejednorodnego spowodowanego niejednorodnością otoczeń centrów barwnych w kryształach. Tę nową technikę Mariusz Mrózek stosował dla różnych częstotliwości, różnych mocy pompowania i różnych temperatur, obserwował także koherentne oscylacje populacji wynikające ze zdudnienia dwóch pól mikrofalowych. Oprócz opisu uzyskanych wyników doktorant przedstawia ich interpretację, wykazując się znajomością opisu teoretycznego badanych zjawisk.

Rozprawa doktorska przygotowana jest starannie; sposób pisania jest komunikatywny, konkretny, niedygresyjny. W rozprawie jest bardzo mało błędów literowych, natomiast język, interpunkcja i L^AT_EXowa redakcja techniczna wymagałyby jeszcze korekty, jednak w większości przypadków niedoskonałości redakcyjne nie utrudniają lektury.

Oprócz uwag szczegółowych, które wypisałem na końcu niniejszej recenzji, mam dwie uwagi natury ogólnej. Pierwsza jest taka, że trudno jest znaleźć w recenzowanej rozprawie wyraźne sformułowanie celu przeprowadzonych badań. Nie ulega wątpliwości, że wykonane badania są innowacyjne, ale nie jest oczywiste, jaki jest główny cel kierunku badawczego, w którym podążał doktorant. Czy są to badania podstawowe, czy aplikacyjne? Jeżeli rozwijamy nową metodę badawczą, to do czego będzie ona używana? Czy na przykład umożliwia bardziej precyzyjny niż za pomocą innych metod pomiar struktury energetycznej centrum barwnego NV⁻? Wstępny rozdział „Motywacja naukowa” nie rozwiewa tych wątpliwości, podaje jedynie powody, dla których inne grupy badawcze badają centra NV⁻. Muszę przyznać, że gdy sam pisałem pracę doktorską, to również nie przywiązywałem wagi do formułowania celu swojej pracy, ale z biegiem czasu takie pytania, zahaczające trochę o filozofię nauki, wydają mi się coraz ważniejsze.

Druga moja uwaga ogólna dotyczy nazewnictwa. Zastanawiam się, czy rozwinięta przez doktoranta metoda wypalania dziury w widmie mikrofalowym powinna być nazywana – tak jak w tytule rozprawy – spektroskopią saturacyjną. W atomowej spektroskopii saturacyjnej stosuje się jednoczesne przestrajanie fali pompującej i próbkującej, więc „saturacyjnym” można nazwać całe widmo, podczas gdy w widmach spektroskopowych zaprezentowanych w recenzowanej pracy saturacja zachodzi tylko dla jednej częstotliwości. Ta uwaga nie jest krytyką, tylko rozważaniem terminologii.

²Jest to żargon powszechnie stosowany w spektroskopii.

Czy to nie jest tak, że aby tę technikę wypalania dziury nazwać spektroskopią saturacyjną, fala pompująca powinna być powoli przestrajana w szerokim zakresie, podczas gdy częstotliwość fali próbkującej „oscyluje” wokół częstotliwości pompy? Sygnałem spektroskopowym mogłaby być na przykład pierwsza lub druga pochodna sygnału fluorescencji po zmiennej częstotliwości fali próbkującej.³

Mariusz Mrózek ma ponadprzeciętny dorobek publikacyjny. Jest on współautorem aż pięciu artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej.⁴ Trzy z nich dotyczą przedmiotu rozprawy doktorskiej; spośród tych trzech, w dwóch Mariusz Mrózek jest pierwszym autorem. Interesujące jest, że jedna z tych dwóch prac, opublikowana w lipcu 2015 r. i dotycząca wytwarzania i zastosowania kołowo spolaryzowanych mikrofal, została zacytowana w literaturze naukowej już 5 razy⁵. Jedna z cytujących prac⁶ docenia prostotę opisanej anteny mikropaskowej, kolejna podkreśla możliwość wytwarzania w tym rozwiązaniu technicznym dowolnej polaryzacji⁷, natomiast praca, która ukaże się z datą 2017 r., wykorzystuje taką samą jak w pracy doktoranta konstrukcję anteny, podając jako jedyną referencję do tego rozwiązania pracę Mrózka, Młynarczyka, Rudnickiego i Gawlika⁸. Przykłady te pokazują, że co najmniej jeden z aspektów pracy doktoranta znajduje istotny oddźwięk w świecie nauki.

Podsumowując: w swojej pracy doktorskiej Mariusz Mrózek wykazał się innowacyjnością i biegłością doświadczalną w zakresie spektroskopii optyczno-mikrofalowej oraz znajomością opisu teoretycznego badanych centrów barwnych. Praca należy do żywo rozwijającej się dziedziny badań i wnosi do niej istotny wkład, potwierdzony cytowaniami w literaturze naukowej. Praca Mariusza Mrózka z powodzeniem spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

³Ze względu na skończony czas relaksacji, taki sygnał zależałby od „szybkości różniczkowania”.

⁴Warto także wspomnieć, że w roku 2015, podczas Polskiej Konferencji Optycznej w Legnicy, Mariusz Mrózek otrzymał wyróżnienie za referat „Oddziaływanie pomiędzy dwiema wiązkami mikrofalowymi w centrach barwnych azot-wakancja w diamencie”.

⁵Praca ma trzy już oficjalne cytowania i jeszcze dwa w pracach przygotowywanych do druku.

⁶Herrmann i in., „Polarization- and frequency- tunable microwave circuit for selective excitation of nitrogen-vacancy spins in diamond”, *Applied Physics Letters* **109**, 183111 (2016).

⁷Sasaki i in., „Broadband, large area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond”, *Review of Scientific Instruments* **87**, 053904 (2016); „Mrózek *et al.* designed a microwave circuit [...] with a notable capability of generating arbitrary microwave polarizations”.

⁸Gulka i in., „Pulsed photoelectric coherent manipulation and detection of NV centre spins in diamond”, *Nanoscale* (2017).

Uwagi szczegółowe

Strona 7. Pierwsze zdanie rozdziału „Struktura elektronowa NV⁻” brzmi: „Centrum barwne NV⁻ ma spin $S = 1$ a zatem poziomy elektronowe trypletowe i singletowe”. To zdanie jest wewnętrznie sprzeczne, gdyż singletom należy przypisać spinową liczbę kwantową $S = 0$.⁹

Strona 7. „Stan wzbudzony [...] podobnie jak stan podstawowy jest rozszczepiony o 1.42 GHz.” To zdanie jest źle sformułowane i przez to mylnie sugeruje, że rozszczepienie stanu podstawowego i wzbudzonego jest jednakowe.

Strona 10. Koncentracja wakancji jest podawana w jednostkach ppm, czyli „parts per milion” – warto wyjaśnić, na milion czego? Milion atomów węgla? Milion komórek elementarnych?

Strona 11. „Energia wiązki naświetlającej powinna mieć przynajmniej 10 MeV aby zapewnić dobrą jednorodność wakancji wytwarzanych w całej objętości próbki [...]” ta informacja jest niewystarczająca – trzeba jeszcze dodać, dla jakich grubości próbek to stwierdzenie jest prawdziwe i jak głęboko próbki były później sondowane optycznie podczas badań spektroskopowych. Taka pełna informacja pozwoli zapewne wyjaśnić, dlaczego próbki były naświetlane wiązką o energii 14 MeV.

Strona 13. „rozmiar ogniska około 10 μm ” – rozmiar poprzeczny czy podłużny? Uwzględniając załamanie na granicy powietrze-diaament, ile wynosi przewężenie wiązki (waist) w badanej próbce? Ile wynosi długość Rayleigha wiązki w badanej próbce? W jakiej odległości od powierzchni znajduje się ognisko?

Strona 15. W rozdziale opisującym technikę ODMR warto by zacytować dostępny w języku polskim podręcznik „Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej” Hakena i Wolfa, który zawiera rozdział „19. Elektronowy rezonans spinowy”, a w nim podrozdział „19.7. Optyczna detekcja rezonansu magnetycznego (ODMR)”.

Strona 23, ostatni akapit. „... liniowa. Dzięki temu...” Czy liniowość zależności położenia rezonansu ODMR od temperatury lub odwrotności temperatury jest warunkiem koniecznym zastosowania tej zależności do pomiaru temperatury? W przypadku nieliniowości uwzględnienie krzywej kalibracyjnej nie jest chyba problemem w epoce komputerów?

⁹O singletach, trypletach i liczbie S w kontekście centrów NV⁻ pisze np. Mark Fox w podręczniku „Optical properties of solids”.

Strona 31. Podpis obrazka powołuje się na wzór (2.3), powinno być (2.4); podobnie, na następnej stronie, dwukrotnie jest (2.3), powinno być (2.4). W pracy jest więcej tego typu pomyłek. Na stronie 50 zamiast odwołania do wzoru (2.2) powinno być odwołanie do (2.5). Na stronie 67 zamiast (3.17) powinno być (3.15).

Strona 45. Do fazoczułego pomiaru fluorescencji zastosowano modulację amplitudy pola magnetycznego o częstotliwości 1 kHz. Dlaczego wybrano taką częstotliwość? Jaki jest czas relaksacji podłużnej dla tej próbki? Co jest większe, okres modulacji czy czas relaksacji?

Strona 47. „Nachylenie to jest dwa razy większe niż przedstawione w pracy [56], a więc demonstrowa dwukrotne zwiększenie zdolności rozdzielczej”. Ten wniosek jest przedwczesny, bo pomija kwestię rozrzutu punktów pomiarowych. Jaka jest niepewność wyznaczenia współczynnika nachylenia, czy jest ona bliska wartości z pracy [56]? Bo jeżeli niepewność nachylenia jest np. dwukrotnie większa, to wcale nie mamy zwiększonej zdolności rozdzielczej.

Strona 51. W tej tabeli są szczegółowe informacje o koncentracji centrów barwnych. Warto by zatem oszacować, z ilu wakacji mierzymy sygnał w tym spektroskopie konfokalnym (przynajmniej zakres rzędów wielkości: z jednej? tysiąca? miliarda?).

Strona 52, rozdział „Obserwacja wąskich struktur spektralnych”. Nasuwa się pytanie, jaka jest szerokość spektralna mikrofal? Czy wpływ tej szerokości na widma można zaniedbać?

Strona 62. Na dole rysunku powinny być opisy „przypadek III” i „przypadek II”.

Strona 68. We wzorze (3.18) powinna być pochodna nie n_1 , tylko n_0 . Ponadto składnik $p(n_1 - n_0)$ powinien mieć we wzorach (3.17) i (3.18) przeciwny znak (gdy obsadzenie jednego poziomu rośnie, obsadzenie drugiego maleje).

Strona 74, pozycja bibliograficzna nr 57. Podręcznik „Rezonans optyczny” ma w rzeczywistości trzech autorów (Allen, Eberly, Rzążewski), a nie jednego. Podobnie w pozycji bibliograficznej 79, podręcznik „Nieliniowa spektroskopia laserowa” ma w rzeczywistości nie jednego, lecz dwóch autorów (Letochow i Czebotajew).

Strona 75, pozycje bibliograficzne 74, 75 i 76 mają w rozprawie identyczny tytuł – w pierwszym przypadku jest on poprawny, w drugim i trzecim jest błędny.

U Szarekomin